

## 灰溶融炉によるハロンの分解

辰市祐久 上野広行\* 大岩川由有子\*\*  
岩崎好陽 大谷和義\*\*\*  
(\* 現総務局 \*\* 現生活文化局 \*\*\* 非常勤研究員)

### 要 旨

ハロンを下水汚泥焼却灰の溶融炉に0.1~3.0kg/hrの注入速度で導入し、炉温約1,350℃以上で分解処理した。

その結果、通常の溶融炉の運転条件では、ハロン1301が99.9%以上分解していることを確認した。排ガス中にはハロンが分解して生成したフッ化物、臭化物等の成分が含まれ、これらはスクラバーを通過する際フッ化水素、臭化水素の形で多くが除去された。

又、排ガス中のプロモベンゼンなどの有機臭素化合物は低濃度であり、臭素化ダイオキシン類の生成はほとんどなかったと推定された。

キーワード：分解、ハロン、溶融炉、臭化ベンゼン

## Destruction of Halon1301 in a Melting Furnace

Sukehisa Tatsuichi, Hiroyuki Ueno\*, Yuko Oiwakawa\*\*,  
Yoshiharu Iwasaki and Kazuyoshi Otani\*\*\*

\* Bureau of General Affairs

\*\* Bureau of Citizens and Cultural Affairs

\*\*\* Associate Researcher

### Summary

Halon was introduced into melted furnace of the drainage dirt incineration ash at an injection speed of 0.1~3.0kg/hr and the decomposition processing was done in the furnace at the temperature of about 1,350°C. As a result, it was confirmed that halon1301 was decomposed by more than 99.9% in the running conditions of a common melting furnace.

Elements such as fluorides and bromides were generated in exhaust gas when halon was decomposed. When fluorides and bromides were passed through the scrubber, most of them were removed in the form of hydrogen fluorides and hydrogen bromides.

Moreover, the organic bromine compound such as bromobenzenes in the exhaust gas were of low concentrations and generation of the bromine dioxins was presumed to be hardly present.

Keywords : decomposition, halon, melted furnace, bromobenzenes

1 はじめに

臭素とフッ素の化合物であるハロンはフロン類と同様にオゾン層の破壊物質としてとりあげられおり、フロンより10倍以上オゾン層破壊効率<sup>1)</sup>があるために、現在では特定フロンと同様に生産が中止されている。ハロンは主に消火剤として使用され、毒性が低く消火対象物を汚損しない特徴があるために、日本で大量に生産され、民間のハロン管理団体のハロンバンク推進協議会には17000tも登録されている<sup>2)</sup>。フロンが溶剤として使用された時には大気中に簡単に放散されるのに比較し、ハロンはボンベに詰めてビル用の消火剤として保管され、ビル解体時にはボンベごと回収されるために直ちに大気中に放出されているわけではない。

現在のところ、直接ハロンが大気中に放出されるのは、保管されているハロンが火災時に使用されて、あまり分解することなく大気中に放散して行く場合と考えられる。

しかし長期的にはハロンの代替品も開発されると考えられ、将来的に安全で確実な処理法を開発しておく必要がある。

ハロンの分解に関しては資源環境技術総合研究所等<sup>3),4)</sup>で検討されているが、実用的な規模の分解実験の報告はほとんど見られない。

筆者らは前年の年報<sup>5)</sup>の中でハロンを電気炉中で分解し、900℃で1秒以上の滞留時間があればほとんど分解できることを明らかにした。

そこで、ハロンが実用規模で分解できるかを実証するために、比較的大型の高温炉を用いて実験することにした。これには前回フロン破壊処理<sup>6)</sup>に用いた結晶化ガラス(メトロクリスタ)用溶融炉と同型の巡回溶融炉を用いた。

ここでは巡回溶融炉にハロン1301を導入し、分解実験を行い、その分解効率や排ガス中の2次生成物の測定結果について報告する。

2 実験

あらかじめ溶融炉を昇温し、焼却灰の溶融が安定した状態で、ハロンの注入を開始し、数段階の注入速度に設定して、その時のハロン分解効率を求めた。

(1) 実験装置

巡回溶融装置のフローシートの概要を図1に示す。

溶融装置は、灰ホッパー、巡回溶融炉、二次燃焼炉、ガス冷却器、スクラバー等からなる。処理操作は、最初に汚泥焼却灰と副資材の生石灰を混合し、灰ホッパーから巡回溶融炉に1時間あたり30kg程度を供給した。巡回溶融炉は、炉内温度を高めるため、燃焼用空気として酸素濃度35%の酸素富化空気を用いており、炉温を1350~1400℃に保持した。溶融スラグはスラグ水冷タンクで水砕した後、間欠的に抜き出した。溶融炉からの燃焼排ガスは湿式ガス冷却器で250℃程度まで冷却後、スクラバーに導入し冷却・洗浄した。なお排ガス中の酸性ガスはNaOHによりpH7になるように調整された循環水により吸収、除去された。スクラバーで約80℃まで冷却した排ガスは排気ファンにより煙突から排出させた。

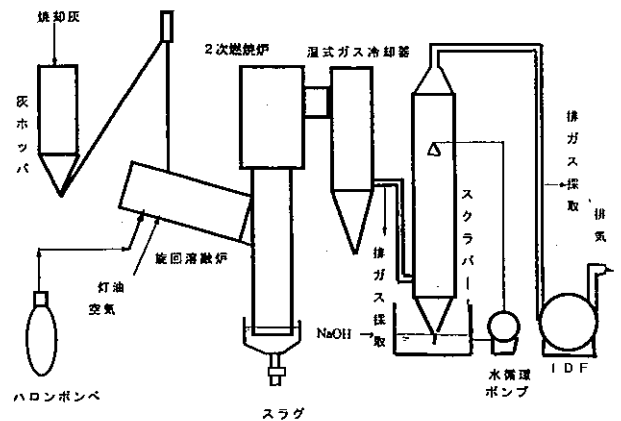


図1 巡回溶融炉の概念図

表1 ハロンの注入速度

RUN	ハロン注入 設定値 (Kg/h)	ハロン注入 実測値 (Kg/h)	排ガス量 (m <sup>3</sup> N/h)	注入濃度 (ppm)
1	0.0	-	325.5	-
2	0.1	0.0939	325.5	43.4
3	0.3	0.293	325.5	136
4	0.0	-	339.6	-
5	1.0	1.07	339.6	474
6	3.0	3.02	339.6	1339

(2) 使用したハロンおよび注入方法

使用したハロンは50ℓのボンベに充填したハロン1301を用いた。

ハロンは、ボンベからマスフローコントローラ、フローメータ、ガスメータを経て、プロパン用の配管から溶融炉内に導入した。各実験条件におけるフロン注入量は表1に示すとおりである。ハロンの注入濃度は燃料使用量、酸素富化空気等から算出した排ガス量に対する注入

したハロン量から算出した。

(3) 排ガスの測定

ハロン、フッ化水素、臭化水素、塩化水素や、プロモベンゼン等の有機臭素化合物を測定するため、スクラバーの前後のフランジよりガスを採取した。またスクラバーの後で、溶融炉の運転状況を把握するため、酸素、一酸化炭素も排ガス中の濃度を連続測定した。

ハロンは排ガス中の水分を過塩素酸マグネシウムで除去し、あらかじめ真空にしておいたステンレス製容器または真空瓶に採取した。ガス試料を表2に示す分析条件のECD付きガスクロマトグラフで分析を行った。

表2 ガスクロマトグラフの分析条件

GC	HP5890シリーズ II
検出器	ECD
カラム	GS-Q 0.53mm ID30m
オープン温度	100°C
注入口温度	180°C
検出器温度	200°C
キャリアーガス	He 10ml/min
メイクアップガス	CH4/Ar

表3 イオンクロマトグラフの分析条件

IC	Dionex 4000i
検出器	電気伝導度検出器
カラム	IonPac AS4A
溶離液	1.5mM Na2CO3
サンプルループ	20 μl

表4 GC-MSの分析条件

GC-MS	島津GCMS QP5000
カラム	DB-5 0.53mm ID 30m
注入温度	230°C
カラム温度	40(8°C/min)-100°C(30°C/min)-250°C
カラム流量	11.1ml/min
注入法	スプリットレス 1 μl
インターフェース温度	250°C
測定法	SIM法

フッ化物、塩化物、臭化物の分析においてはN/50水酸化ナトリウム水溶液を80ml入れた2連の吸収びんに排ガスを吸引して採取した。ハロンが分解して副生するフッ素あるいはフッ化水素はフッ化物イオン、臭素あるいは臭化水素は臭化物イオンとなり、原料中の塩化物は塩化物イオンの形で溶液中に吸収される。これらを表3の

条件でイオンクロマトグラフにより分析した。また、スクラバー水のフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンをイオンクロマトグラフにより分析した。

臭化ダイオキシンの前駆物質と考えられる臭化ベンゼン類の分析については、排ガスを活性炭系吸着剤（スペルコ製カーボシーブG）に0.3ℓ/minで2時間程度通気して捕集した。吸着剤を遠沈管に取り出し、トルエン5mlを加え一昼夜放置して抽出し、抽出液を表4の条件のGC-MSにより分析した。なお活性炭系吸着剤による臭化ベンゼン類の吸脱着の性能を求めめるため、あらかじめ標準物質で回収率を測定した。

酸素は磁気式酸素計によって、一酸化炭素は赤外線吸収法によって連続測定した。

3 実験結果

(1) ハロンの分解効率

排ガス中のハロンの濃度と破壊効率の結果を表5に示す。

表5 排ガス中のハロン1301の測定値

RUN	ハロン注入 設定値 (Kg/h)	注入濃度 (ppm)	スクラバー後 濃度 (ppm)	分解効率 (%)
1	0.0	-	<0.001	-
2	0.1	43.4	0.018~0.019	99.96
3	0.3	136	0.004~0.017	≥99.99
4	0.0	-	<0.001	-
5	1.0	474	0.020~0.028	≥99.99
6	3.0	1339	0.003~0.004	>99.99

ハロンの注入濃度 (ppm) を表1の値とした時、表5の分解効率は次の式によって求めた。

$$\text{分解効率} = 100 - \left( 100 \times \frac{(\text{測定濃度} - \text{ブランク濃度})}{\text{ハロン注入濃度}} \right)$$

この式のブランク濃度はハロン無注入の時の測定値を示す。

表5よりハロン注入速度が最大の3.0kg/hrでも、ハロンはほとんど分解しており、各注入速度から99.96%~99.99%以上分解した結果が得られた。従って、1350°C以上の高温の灰溶融炉においては、ハロンはほとんど分解されたことが確認された。

なお、実験時の一般大気中のハロンを液体酸素で濃縮して分析したところ、0.07ppb程度と排ガスの濃度よりかなり低い濃度を示した。

(2) 排ガス中のフッ化水素、臭化水素、塩化水素

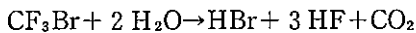
スクラバー前後における排ガス中のフッ化物、塩化物、臭化物の測定結果及びスクラバーによる除去効率を表6

表6 排ガス中のフッ素、臭素、塩素の測定結果

RUN	ハロン注入 設定値 (Kg/h)	スクラバー前 濃度 (mg/Nm <sup>3</sup> )			スクラバー後 濃度 (mg/Nm <sup>3</sup> )			除去効率 (%)		
		F	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl
1	0.0	6.6	0	18.1	0	0	3.0	100	-	83
		9.8	0	35.8	0.2	0	5.6	98	-	84
2	0.1	34.6	36	30.1	1.0	4.6	7.0	97	87	77
		46.3	50.4	36	1.7	4.5	7.7	96	91	79
3	0.3	90.1	130	50.3	6.0	13.1	10.8	93	90	79
		197	213	109	9.1	12	8.8	95	94	92
4	0.0	42.5	38.1	36.9	1.1	9.3	16.7	97	76	55
		40.6	51.7	58.5	0.9	0	9.0	98	100	85
5	1.0	438	759	45.8	18.4	61.7	4.8	96	92	90
		-	-	-	31	67.2	6.7	-	-	-
6	3.0	1490	2540	70.7	84.4	518	8.4	94	80	88
		1580	3040	64	147	865	9.6	91	72	85

に示す。

ハロン1301を水分の存在下で分解した場合、次の反応式のようにフッ化水素、臭化水素が生成すると考えられる。



スクラバー前の測定結果から、供給したハロンの量が増すにしたがって、フッ化水素、臭化水素濃度も増加していた。2回の測定にばらつきがあるのは湿式ガス冷却器の未蒸発スプレー水に酸性ガスの一部が吸収、除去されたためと思われる。

スクラバーによる除去効率はフッ化水素では、ハロンを3.0kg/hrの速度で注入した場合でも90%以上あり、また臭化水素は72~94%を示した。更に、塩化水素では76~92%を示した。

また、スクラバー通過後の排ガス中のフッ化水素、臭化水素、塩化水素濃度は、UNEPが示したフロン分解における排ガスの推奨基準値<sup>7)</sup>(臭化水素、臭素:5mg/m<sup>3</sup>, フッ化水素:5mg/m<sup>3</sup>, 塩化水素:100mg/m<sup>3</sup>)と比較するとハロン注入速度を0.1kg/hrで注入した場合のみにおいて基準値以下の濃度であり、これ以上の注入量では臭化水素、臭素とフッ化水素が基準値を大幅に越えていた。特にハロン注入量が多い3.0kg/hrの注入速度では、臭化水素は100倍を越えていた。

塩化水素は比較的スクラバーで除去しやすいはずにも関わらず、塩化水素が除去できず通過していた。今回使用したスクラバーの性能あるいはpHの運転管理に問題があったものと考えられる。このため、スクラバーを適切に設計し、運転管理すれば臭化水素等も今回以上の除去効果があると思われる。また、基準値を十分満たすた

表7 スクラバー水のフッ素、臭素、塩素

RUN	ハロン注入 設定値 (Kg/h)	排水の濃度 (mg/l)		
		F	Br	Cl
1	上水	0	0	35
2		0	0	34
1	0.0	32	0	231
2	0.1	51	49	95
3	0.3	190	186	109
4	0.0	50	25	207
5	1.0	307	323	354
6	3.0	3010	4070	324

めには、スクラバー水のpHを適切に制御することも考えられる。

(3) スクラバー水のフッ素イオン、臭素イオン、塩化物イオン、

スクラバー水のフッ素イオン、臭素イオン、塩化物イオンの測定結果を表7に示す。スクラバー供給水には塩化物イオンが34mg/l程度含まれていた。排ガス中の酸性ガスを吸収した後のスクラバー排水は、供給するハロンの量が増すにしたがって、フッ素イオン、臭素イオン濃度が増加した。

排水中の臭素イオンには現状では特に排出基準がないが、場合によっては臭素イオンの吸着処理等を考える必要があるかもしれない。排水中のフッ素イオン濃度は排出基準(15mg/l以下)以上のためフッ化カルシウムにして、凝集沈殿処理等の方法で除去する必要がある。この凝集処理においては臭素イオンは水に対する溶解性が高いことから臭化カルシウムとして固形化せず、水溶液として流出すると思われる。

表 8 排ガス中の有機臭素化合物の測定結果

RUN	ハロン注入 設定値 (Kg/h)	スクラバー前 濃度 (ppb)			スクラバー後 濃度 (ppb)		
		C6H5Br	C6H4Br <sub>2</sub>	C6H3Br <sub>3</sub>	C6H5Br	C6H4Br <sub>2</sub>	C6H3Br <sub>3</sub>
1	0.0	0.14	ND	ND	ND	ND	ND
2	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	0.3	0.14	ND	ND	0.14	ND	ND
4	0.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	1.0	ND	ND	ND	0.43	ND	ND
6	3.0	0.43	ND	ND	0.71	ND	ND

ND <0.14 <0.02 <0.3

表 9 ハロン分解に伴う排ガスの連続測定結果

RUN	ハロン注入 設定値 (Kg/h)	測定項目	
		O <sub>2</sub> (%)	CO (ppm)
1	0.0	範囲 6.1~7.8 平均 6.4	<40
2	0.1		
3	0.3		
4	0.0	範囲 6.1~7.9 平均 7.1	<40
5	1.0		
6	3.0		

(4) 排ガス中の有機臭素化合物

ハロンの分解によって、臭素が炭素と結合し有害な臭化ダイオキシン類が発生しないかどうかを確認しておく必要がある。臭化ダイオキシン類の分析法は確立されておらず、文献<sup>9)</sup>にもわずかしきその存在の指摘がなく、標準品もない。このため、前駆物質と考えられる臭化ベンゼン類、臭化フェノール類の存在が臭化ダイオキシン類の検出の代わりとなると考えられた。

ここでは臭化ベンゼン類を分析対象とし、前もって活性炭系吸着剤の回収率を求めた。

回収率はプロモベンゼン95.5~98.0%、ジプロモベンゼン90.5~93.1%であった。

表 8 にスクラバー前後で採取した排ガス中のプロモベンゼン類の濃度を示す。

ここで、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、トリプロモベンゼンについては、各ハロンの注入速度ともスクラバーの前後でほとんど検出されなかった。

ダイオキシン類の生成と相関があるとされる残留炭化水素類の目安となる一酸化炭素濃度は、UNEPの推奨基準<sup>7)</sup>では80ppmとなっている。今回実験では排ガス中の一酸化炭素濃度は表 9 のように40ppm以下であり、燃焼の条件は十分酸化分解が進んでいたと思われる。

4 まとめ

下水汚泥焼却灰溶融炉の中にハロン1301を注入した時

のハロンの分解効率を求め、また分解により生成する二次生成物を測定することによって、ハロンが安全に処理できるかを調査した。実験の結果、以下のことが明らかになった。

①ハロン1301を0.1~3.0kg/hrの速度で溶融炉の中に注入し、分解した場合、ハロン1301をほぼ完全に分解することができた。

②ハロン分解によって生成したフッ化水素、臭化水素及び原料からの塩化水素はpH調整したスクラバーによって多くが除去された。ただし、スクラバー後に処理しきれなかった酸性成分が多少残ったのは、今回のテスト装置上の制約から起きたものと判断された。

また、スクラバー水を排出する場合は、フッ素イオン濃度が高いため、これを凝集沈殿処理などで除去する必要がある。

③ハロンの分解から生じる二次生成物であるプロモベンゼン類の発生量は極めて微量であった。

なお、この実験は月島機械株式会社と共同して行ったものである。

引用文献

- 1) J.K. Hammitt, et al. : *Nature*, 330, p.711, (1987) .
- 2) ハロンバンク推進協議会：ハロンバンクガイドブック (1995) .
- 3) 環境庁：地球環境研究総合推進費平成5年度研究成果集 (1994)
- 4) 今村隆ら：オゾン層破壊物質処理実験における副生成成分分析, *環境科学* 5 (2), p.384~385 (1995) .
- 5) 上野広行ら：東京都環境科学研究所年報, 1996, p.

174~177

- 6) 辰市祐久ら：東京都環境科学研究所年報,1996,p.168~173
- 7) UNEP,Adhoc technical advisory committee on ODS destruction technologies (1992) .
- 8) 高木普洋ら：第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集,p.469~470, (1995) .